

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

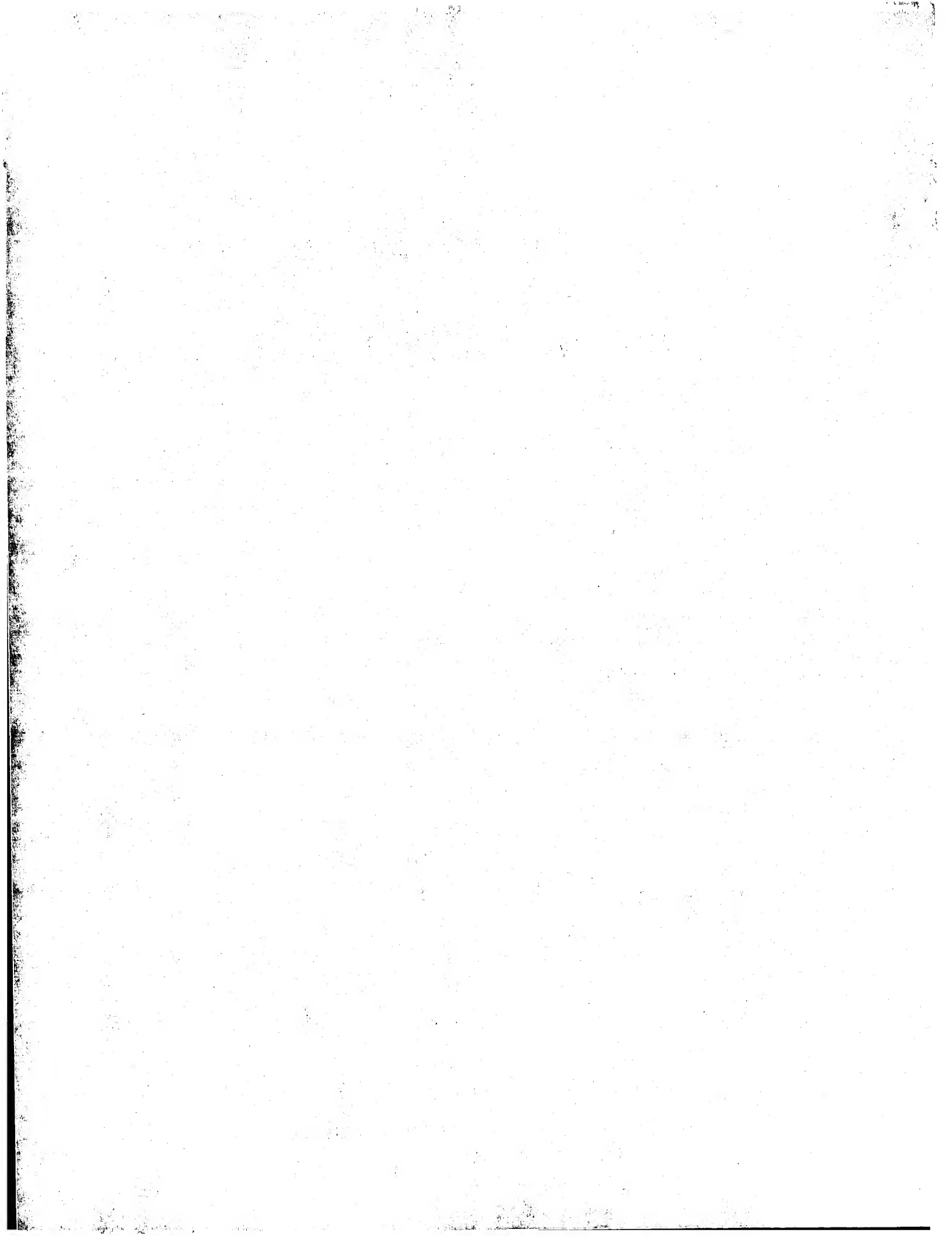
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191732

(P2000-191732A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 220/18		C 0 8 F 220/18	
236/20		236/20	
C 0 8 K 5/36		C 0 8 K 5/36	
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-364811

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 8 P - 5 8 0 4 5

(32) 優先日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 崔 相 俊

大韓民国ソウル特別市広津区九宜 3 洞223
- 1 番地

(72) 発明者 鄭 東 垣

大韓民国ソウル特別市松坡区石村洞244-
32番地

(72) 発明者 李 始 炯

大韓民国京畿道水原市八達区仁溪洞319-
6 番地 韓信アパート103棟206号

(74) 代理人 100086368

弁理士 萩原 誠

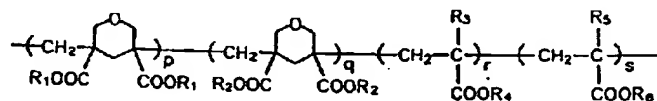
(54) 【発明の名称】 環状の背骨を有する感光性ポリマー及びこれを含むレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 乾式食刻に対する耐性を十分に確保できる環状の背骨を有する感光性ポリマー及びこれを含むレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 化学増幅型レジストに用いられる次の式を有する感光性ポリマーと、

【化1】



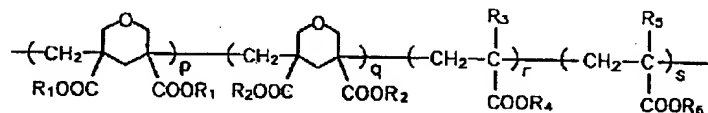
式中、R₁はC₇~C₂₀の脂環式炭化水素であり、R₂及びR₄は各々C₁~C₇の脂肪族炭化水素であり、R₃及びR₅は各々水素原子またはメチル基であり、R₆は水素原子または2-ヒドロキシエチル基であり、p/(p+q+r+s)=0.1~0.5、

q/(p+q+r+s)=0.1~0.5、r/(p+q+r+s)=0.0~0.5、s/(p+q+r+s)=0.01~0.5、p+q+r+s=1.0である。

(b) PAG(photoacid generator)とで構成される。

【特許請求の範囲】

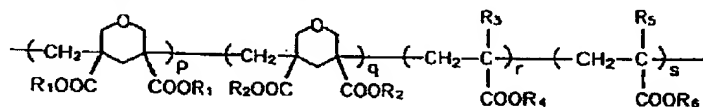
【請求項1】 化学増幅型レジストに用いられる次の式



式中、 R_1 は $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ の脂環式炭化水素であり、 R_2 及び R_4 は各々 $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ の脂肪族炭化水素であり、 R_3 及び R_5 は各々水素原子またはメチル基であり、 R_6 は水素原子または2-ヒドロキシエチル基であり、 $p/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $q/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $r/(p+q+r+s)=0.0 \sim 0.5$ 、 $s/(p+q+r+s)=0.01 \sim 0.5$ 、 $p+q+r+s=1.0$ である。

【請求項2】 前記ポリマーは5000～100000の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリマー。

【請求項3】 R_1 はアダマンチル、ノルボルニル及びイソボルニル基よりなる群から選択される何れか一つである



式中、 R_1 は $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ の脂環式炭化水素であり、 R_2 及び R_4 は各々 $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ の脂肪族炭化水素であり、 R_3 及び R_5 は各々水素原子またはメチル基であり、 R_6 は水素原子または2-ヒドロキシエチル基であり、 $p/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $q/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $r/(p+q+r+s)=0.0 \sim 0.5$ 、 $s/(p+q+r+s)=0.01 \sim 0.5$ 、 $p+q+r+s=1.0$ である。(b) PAG(photoacid generator)とで構成されるレジスト組成物。

【請求項7】 前記ポリマーは5000～100000の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項8】 R_1 はアダマンチル、ノルボルニル及びイソボルニル基よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項9】 R_2 及び R_4 は各々メチル、エチル、*t*-ブチル、テトラヒドロピラニル及び1-アルコキシエチル基よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項10】 R_2 及び R_4 は各々1-エトキシエチル基であることを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項11】 前記ポリマーの重量を基準として1～15重量%のPAGを含むことを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項12】 前記PAGはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム及びスルホン酸塩よりなる群から選択される何れか一つまたはその混合物であることを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項13】 前記PAGはトリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレー

を有する感光性ポリマー。

【化1】

ことを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリマー。

【請求項4】 R_2 及び R_4 は各々メチル、エチル、*t*-ブチル、テトラヒドロピラニル及び1-アルコキシエチル基よりなる群から選択される何れか一つであることを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリマー。

【請求項5】 R_2 及び R_4 は各々1-エトキシエチル基であることを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリマー。

【請求項6】 (a) 化学増幅型レジストに用いられる次の式を有する感光性ポリマーと、

【化2】

ト、トリフェニルスルホニウムアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシジフェニルヨードニウムトリフレート、ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、2,6-ジニトロベンジルスルホン酸塩、ピロガロールトリス(アルキルスルホン酸塩)及びN-ヒドロキシスクシンイミドトリフレートよりなる群から選択される何れか一つまたはその混合物であることを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項14】 有機塩基をさらに含むことを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項15】 前記ポリマーの重量を基準として0.01～2.0重量%の有機塩基を含むことを特徴とする請求項14に記載のレジスト組成物。

【請求項16】 前記有機塩基はトリエチルアミン、トリイソブチルアミン、トリイソオクチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンよりなる群から選択される何れか一つまたはその混合物であることを特徴とする請求項14に記載のレジスト組成物。

【請求項17】 溶解抑制剤をさらに含むことを特徴とする請求項6に記載のレジスト組成物。

【請求項18】 前記ポリマーの重量を基準として1～30重量%の前記溶解抑制剤を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項19】 前記溶解抑制剤はサルササボゲニンまたは*t*-ブチルコレートであることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

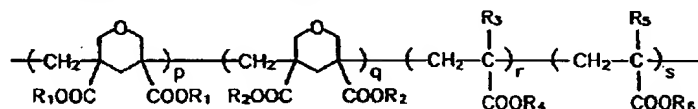
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化学増幅型レジスト組成物に係り、特に環状の背骨(backbone)を有する感光性ポリマー及びこれを含むArFエキシマレーザ用レジスト組成物に関する。

【0002】

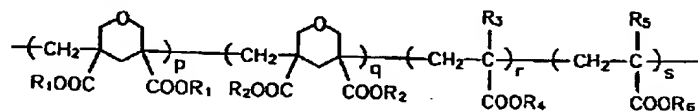
【従来の技術】半導体製造工程が複雑になり、半導体素子の集積度が増加することにより微細なパターンの形成が要求される。さらに、半導体素子の容量が1ギガビット級以上の素子において、デザインルールが $0.2\mu\text{m}$ 以下のパターンサイズが要求され、これにより既存のKrFエキシマレーザ(248nm)を用いたレジスト材料を使用するのに限界がある。従って、新たなエネルギー露光源であるArFエキシマレーザ(193nm)を用いたリソグラフィ技術が登場した。

【0003】このようなArFエキシマレーザを用いたリソグラフィに使用されるレジスト材料として通常アクリル系またはメタクリル系ポリマーが主に使われてきた。しかし、このようなポリマーは乾式食刻に対する耐性が非常に弱い。これにより、乾式食刻に対する耐性を増加



式中、 R_1 は $C_7 \sim C_{20}$ の脂環式炭化水素であり、 R_2 及び R_4 は各々 $C_1 \sim C_7$ の脂肪族炭化水素であり、 R_3 及び R_5 は各々水素原子またはメチル基であり、 R_6 は水素原子または2-ヒドロキシエチル基であり、 $p/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $q/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $r/(p+q+r+s)=0.0 \sim 0.5$ 、 $s/(p+q+r+s)=0.01 \sim 0.5$ 、 $p+q+r+s=1.0$ である。

【0006】前記ポリマーは5000～100000の重量平均分子量を有する。 R_1 はアダマンチル、ノルボルニル及びイソボルニル基よりなる群から選択される何れか一つであ



式中、 R_1 は $C_7 \sim C_{20}$ の脂環式炭化水素であり、 R_2 及び R_4 は各々 $C_1 \sim C_7$ の脂肪族炭化水素であり、 R_3 及び R_5 は各々水素原子またはメチル基であり、 R_6 は水素原子または2-ヒドロキシエチル基であり、 $p/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $q/(p+q+r+s)=0.1 \sim 0.5$ 、 $r/(p+q+r+s)=0.0 \sim 0.5$ 、 $s/(p+q+r+s)=0.01 \sim 0.5$ 、 $p+q+r+s=1.0$ である。

(b) PAG(photoacid generator)とで構成されるレジスト組成物を提供する。

【0008】前記PAGはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム及びスルホン酸塩よりなる群から選択される何れか一つまたはその混合物である。望ましくは、前記PAGはトリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、トリフェニルスルホニウムアンチモネート、ジフェニルヨード

させるために乾式食刻に強い耐性を有する物質である脂環式化合物、例えばイソボルニル基(isobornyl group)、アダマンチル基(adamantyl group)、トリシクロデカニル基(tricyclodecanyl group)などをポリマーの背骨(backbone)に導入したものも使われているが、相変わらず乾式食刻に対する耐性が弱い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は乾式食刻に対する耐性を十分に確保できるように環状の背骨を有するポリマー及び脂環式化合物を含有する感光性ポリマーを提供することにある。本発明の他の目的はArFエキシマレーザを用いるリソグラフィに適した前記感光性ポリマーを含むレジスト組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は化学増幅型レジストに用いられる次の式を有する感光性ポリマーを提供する。

【化3】

る。 R_2 及び R_4 は各々メチル、エチル、n-ブチル、テトラヒドロピラニル及び1-アルコキシエチル基よりなる群から選択される何れか一つであり、望ましくは R_2 及び R_4 は各々1-エトキシエチル基である。

【0007】前記他の目的を達成するために本発明は、(a) 化学増幅型レジストに用いられる次の式を有する感光性ポリマーと、

【化4】

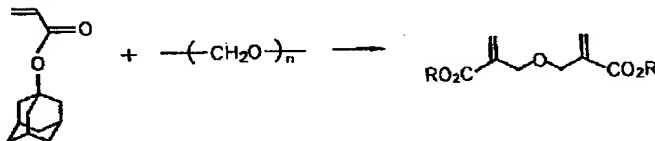
ニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシジフェニルヨードニウムトリフレート、ジ-n-ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、2,6-ジニトロベンジルスルホン酸塩、ピロガロールトリス(アルキルスルホン酸塩)及びN-ヒドロキシスクシンイミドトリフレートよりなる群から選択される何れか一つまたはその混合物である。

【0009】本発明に係るレジスト組成物は有機塩基をさらに含んでもよい。この際、前記有機塩基は前記ポリマーの重量を基準として0.01～2.0重量%含まれる。前記有機塩基はトリエチルアミン、トリイソブチルアミン、トリイソオクチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンよりなる群から選択される何れか一つまたはその混合物である。

【0010】本発明に係るレジスト組成物は溶解抑制剤をさらに含む。この際、前記溶解抑制剤は前記ポリマーの重量を基準として1~30重量%含まれる。前記溶解抑制剤はサルササポゲニン(sarsasapogenin)またはt-ブチルコレート(t-butyl cholate)である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の望ましい実施例に



化学式5において、Rはアダマンチル基である。丸いフラスコ内でアダマンチルアクリレート(ADA) 62g、0.3mol、パラホルムアルデヒド(PFA) 9.0g、0.3mol及び1,4-ジアザバイシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO) 4.5gを混合した後、得られた混合物にt-ブタノール 18.0gを加え、85℃で6日間反応させた。反応後得られた生成物を過量のメタノールに注ぎ、6時間攪拌した。その後、生成された沈殿物を濾過及び乾燥させて所望の生成物を回収した(収率32%)。得られた生成物に対するNMR(nuclear magnetic resonance)分析結果は次の通りである。

¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 6.2(s, 1H), 5.8(s, 1H), 4.2(s, 1H), 2.2(s, 9H), 1.7(s, 6H)

【0012】実施例2

イソボルニルヒドロキシメチルアクリレートのエーテルダイマーの合成

丸いフラスコ内でイソボルニルアクリレート(IBA) 125g、0.6mol、パラホルムアルデヒド(PFA) 18g、0.6mol及び1,4-ジアザバイシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO) 9.0gを混合した後、得られた混合物にt-ブタノール40gを加え、90℃の温度で6日間反応させた。反応終了後、得られた生成物を過量の水に注ぎ、HClを用いて中和させた後、ジエチルエーテルを用いて抽出した。得られた抽出物をMgSO₄を用いて乾燥させた。過剰の溶剤を揮発させた後、粗生成物をn-ヘキサン/メチレンクロライド溶液を用いて再結晶化して生成物を分離した(収率65%)。得られた生成物に対するNMR(nuclear magnetic resonance)分析結果は次の通りであった。

¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): 6.2(s, 1H), 5.9(s, 1H), 4.7(s, 1H), 4.2(s, 2H), 1.8(m, 5H), 1.2(m, 2H), 1.1(s, 3H), 0.9(d, 6H)

¹³C-NMR(acetone-d₆, ppm): 166(C=O), 139(C=CH₂), 126(=CH₂), 82(OCH), 70(OCH₂), 21(CH₃)

ここで、¹³C-NMRスペクトル分析結果は図1に示した。

【0013】実施例3

t-ブチルヒドロキシメチルアクリレートのエーテルダイマーの合成

丸いフラスコ内でt-ブチルアクリレート 77g、0.6mol、

ついて添付した図面に基づいて詳しく説明する。

実施例1

アダマンチルヒドロキシメチルアクリレートのエーテルダイマーの合成

アダマンチルヒドロキシメチルアクリレートのエーテルダイマーの合成反応は次の式で示される。

【化5】

パラホルムアルデヒド(PFA) 18.0g、0.6mol及び1,4-ジアザバイシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO) 9.0gを混合した後、得られた混合物にt-ブタノール40gを加え、90℃の温度で6日間反応させた。反応後、反応物にトルエンを添加して3時間還流させた。その後、反応物を過量の水に注ぎ、HClを用いて中和させた後、ジエチルエーテルを用いて抽出した。カラムクロマトグラフィ(column chromatography)(ヘキサン:ジエチルエーテル=9:1)を用いて得られた抽出物から生成物を分離した(収率65%)。得られた生成物に対するFT-IR(Fourier transform infrared)分光分析結果及びNMR分析結果は次の通りであった。

FT-IR(NaCl, cm⁻¹): 2979(C-H, t-ブチル), 1710(C=O, エステル), 1639(C-H, ビニル), 1369, 1154

¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): 6.2(s, 1H), 5.8(s, 1H), 4.2(s, 2H), 1.5(s, 9H)

ここで、¹H-NMRスペクトル分析結果は図2に示した。

【0014】実施例4

1-エトキシエチルヒドロキシメチルアクリレートのエーテルダイマーの合成

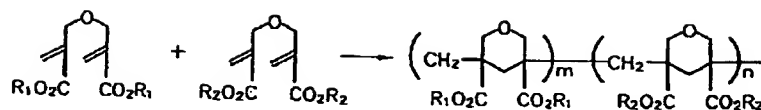
丸いフラスコ内で1-エトキシエチルアクリレート87g、0.6mol、パラホルムアルデヒド(PFA) 18.0g、0.6mol及び1,4-ジアザバイシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO) 9.0gを混合した後、得られた混合物にt-ブタノール36gを加え、90℃の温度で6日間反応させた。反応後、反応物にトルエンを添加して3時間還流させた。その後、反応物を過量の水に注ぎ、HClを用いて中和させた後、ジエチルエーテルを用いて抽出した。得られた抽出物をMgSO₄を用いて乾燥させた。過剰の溶剤を揮発させた後、粗生成物をn-ヘキサン溶液を用いて再結晶化して生成物を分離した(収率60%)。

【0015】実施例5

エーテルダイマーのコポリマー合成

本実施例に係るコポリマーの合成反応は下記化学式6で表される。

【化6】



化学式6において、 R_1 はアダマンチル基であり、 R_2 はt-ブチル基である。実施例1で合成したエーテルダイマー4.5g、10mmolと実施例3で合成したエーテルダイマー3.0g、10mmolをAIBN(azobisisobutyronitrile)0.3gと共に無水ベンゼン65mLに溶かした後、窒素ガスで2時間パージし、65℃の温度で約48時間重合させた。重合後、反応物を過量のメタノール(10倍)に徐々に滴下しながら沈殿させ、沈殿物を50℃に保たれる真空オープン内で24時間乾燥させた(収率70%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は13,400、多分散度(polydispersity)は2.4であった。

【0016】実施例6

エーテルダイマーのコポリマー合成

本実施例に係るコポリマーの合成反応は実施例5に示した式と同一である。但し化学式6において R_1 はアダマンチル基であり、 R_2 は1-エトキシエチル基である。実施例1で合成したエーテルダイマー4.5g、10mmolと実施例4で合成したエーテルダイマー3.3g、10mmolをAIBN 0.3gと共に無水ベンゼン65mLに溶かした後、窒素ガスで2時間パージし、65℃の温度で約48時間重合させた。重合後、

反応物を過量のn-ヘキサン(10倍)に徐々に滴下しながら沈殿させ、沈殿物を50℃に保たれる真空オープン内で24時間乾燥させた(収率73%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は14500、多分散度は2.5であった。

【0017】実施例7

エーテルダイマーのコポリマー合成

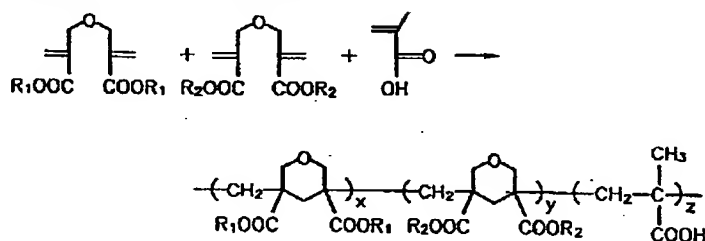
本実施例に係るコポリマーの合成反応は実施例5に示した式と同一である。但し化学式6で R_1 はイソボルニル基であり、 R_2 は1-エトキシエチル基である。実施例2で合成したエーテルダイマー4.6g、10mmolと実施例4で合成したエーテルダイマー3.3g、10mmolをAIBN 0.3gと共に無水ベンゼン65mLに溶かした後、実施例6と同一の方法でポリマーを製造した(収率70%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は13600、多分散度は2.4であった。

【0018】実施例8

ターポリマー合成

本実施例に係るターポリマーの合成反応は次の化学式7で表される。

【化7】



化学式7において、 R_1 はアダマンチル基であり、 R_2 は1-エトキシエチル基である。実施例1で合成したエーテルダイマー18.2g、40mmol、実施例4で合成したエーテルダイマー10g、30mmol、及びメタクリル酸2.6g、30mmolをAIBN1.3gと共に無水THF(tetrahydrofuran)240mLに溶かした後、窒素ガスで2時間パージし、還流状態で約24時間重合させた。重合後、反応物を過量のn-ヘキサンに徐々に滴下しながら沈殿させ、沈殿物をガラスフィルターで濾過させた。その後、この濾過物を再びTHFに溶かし、n-ヘキサンで再沈殿させて沈殿物を濾過した後、50℃に保たれる真空オープン内で24時間乾燥させた(収率65%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は15400、多分散度は2.4であった。

【0019】実施例9

ターポリマー合成

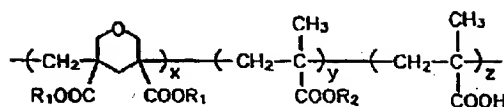
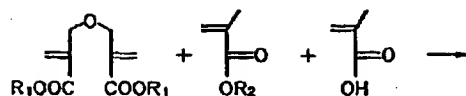
本実施例に係るターポリマーの合成反応は実施例8に示した式と同一である。但し、化学式7において R_1 はイソボルニル基であり、 R_2 は1-エトキシエチル基である。実施例2で合成したエーテルダイマー18.4g、40mmol、実施例4で合成したエーテルダイマー10g、30mmol、及びメタクリル酸2.2g、30mmolをAIBN 1.3gと共に無水THF 240mLに溶かした後、実施例8と同一な方法でポリマーを製造した(収率68%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は14400、多分散度は2.4であった。

【0020】実施例10

ターポリマー合成

本実施例に係るターポリマーの合成反応は次の化学式8で表される。

【化8】

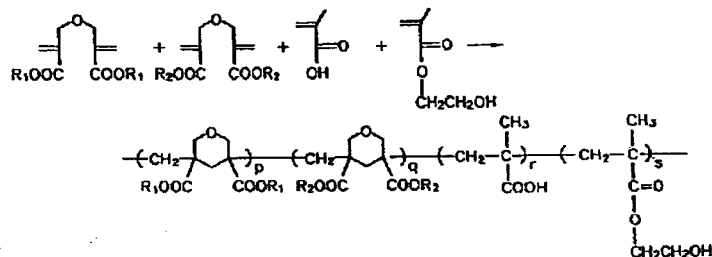


化学式8において、 R_1 はイソボルニル基であり、 R_2 は t -ブチル基である。実施例2で合成したエーテルダイマー18.2g、40mmol、 t -ブチルメタクリレート3.6g、25mmol、及びメタクリル酸3.0g、35mmolをAIBN 1.3gと共に無水THF 200mLに溶かした後、窒素ガスで2時間バージし、還流状態で約24時間重合させた。重合後、反応物を過量の n -ヘキサンに徐々に滴下しながら沈殿させ、沈殿物をガラスフィルターで濾過させた。その後、この濾過物を再びTHFに溶かし、 n -ヘキサンで再沈殿させて沈殿物を濾過した後、50℃に保たれる真空オーブン内で24時間乾燥させた(収率65%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は13700、多分散度は2.2であった。

【0021】実施例11

ターポリマー合成

本実施例に係るターポリマーの合成反応は実施例10に示



化学式9において、 R_1 はイソボルニル基であり、 R_2 は1-エトキシエチル基である。実施例2で合成したエーテルダイマー14g、30mmol、実施例4で合成したエーテルダイマー10g、30mmol、メタクリル酸1.7g、20mmol及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.7g、20mmolをAIBN 1.3gと共に無水THF 220mLに溶かした後、窒素ガスで2時間バージし、還流状態で約24時間重合させた。重合後、反応物を過量の n -ヘキサンに徐々に滴下しながら沈殿させ、沈殿物をガラスフィルターで濾過させた。その後、この濾過物を再びTHFに溶かし、 n -ヘキサンで再沈殿させて沈殿物を濾過した後、50℃に保たれる真空オーブン内で24時間乾燥させた(収率70%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は12600、多分散度は2.2であった。

【0023】実施例13

レジスト組成物

実施例5で合成したコポリマー[$m/(m+n)=0.5$ 、重量平均分子量=13,400] 1.0gをPAG(photoacid generator)のトリフェニルスルホニウムトリフレート0.03gと共にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGME

した式と同一である。但し、化学式8において R_1 はイソボルニル基であり、 R_2 はテトラヒドロピラニル基である。実施例2で合成したエーテルダイマー18.2g、40mmol、テトラヒドロピラニルメタクリレート5.1g、30mmol及びメタクリル酸2.6g、30mmolを使用して実施例10と同一の方法でポリマーを製造した(収率70%)。この際、得られた生成物の重量平均分子量は13400、多分散度は2.4であった。得られた生成物に対するFT-IRスペクトル(HBr)を図3に示した。

【0022】実施例12

テトラポリマー合成

本実施例に係るテトラポリマーの合成反応は次の化学式9で表される。

【化9】

A) 7.0g溶液に完全に溶解させた。その後、前記溶液を0.2 μ mメンブレインフィルターで濾過してレジスト組成物を得た。その後、このレジスト組成物をヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理したシリコンウェハ上に約0.45 μ mの厚さにコーティングした。レジスト組成物がコーティングされた前記ウェハを130℃の温度で90秒間プリベーキング(pre-baking)し、開口数(NA) 0.45のKrFエキシマレーザで露光した後、140℃の温度で90秒間PEB(post-exposure baking)を実施した。その後、イソプロピルアルコール(IPA) 25wt%と2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)溶液との混合溶液を使用して現像した。

【0024】実施例14

レジスト組成物

実施例7で合成したコポリマー[$m/(m+n)=0.5$ 、重量平均分子量=13,600] 1.0gをPAGのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.03gと共にPGMEA 7.0g溶液に完全に溶解させた。その後、前記溶液を0.2 μ mメンブレインフィルターで濾過してレジスト組成物を得た。その後、このレジスト組成物をHMDSで処理したシリコンウェハ上に約0.

45 μ mの厚さにコーティングした。レジスト組成物がコーティングされた前記ウェハを130℃の温度で90秒間プリベークし、開口数(NA) 0.45のKrFエキシマレーザで露光した後、140℃の温度で90秒間PEBを実施した。イソプロピルアルコール(IPA)20wt%と2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)溶液との混合溶液を使用して現像した。

【0025】実施例15

レジスト組成物

実施例8で合成したターポリマー $[x/(x+y+z)=0.4, y/(x+y+z)=0.3, \text{重量平均分子量}=15,400]$ 1.0gをPAGのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.02g及びトリイソブチルアミン2mgと共にPGMEA 7.0g溶液に完全に溶解させた。その後、前記溶液を0.2 μ mメンブレンフィルターで濾過してレジスト組成物を得た。その後、このレジスト組成物をHMDSで処理したシリコンウェハ上に約0.45 μ mの厚さにコーティングした。レジスト組成物がコーティングされた前記ウェハを110℃の温度で90秒間プリベークし、開口数(NA) 0.6のArFエキシマレーザで露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを実施した。その後、2.38重量%のTMAH溶液で現像した。その結果、露光ドーズ量を約17mJ/cm²とした時、0.30 μ mラインエンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0026】実施例16

レジスト組成物

実施例9で合成したターポリマー $[x/(x+y+z)=0.4, y/(x+y+z)=0.3, \text{重量平均分子量}=14,400]$ 1.0gをPAGのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.01g及びN-ヒドロキシスクシンイミドトリフレート0.01gと共にPGMEA 7.0g溶液に溶解させた。得られた溶液に有機塩基としてトリイソブチルアミン2mgを入れて完全に溶かした後、得られた溶液を0.2 μ mメンブレンフィルターで濾過してレジスト組成物を得た。その後、このレジスト組成物をHMDSで処理したシリコンウェハ上に約0.45 μ mの厚さにコーティングした。レジスト組成物がコーティングされた前記ウェハを110℃の温度で90秒間プリベークし、開口数(NA)0.6のArFエキシマレーザで露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを実施した。その後、2.38重量%のTMAH溶液で現像した。その結果、露光ドーズ量を約21mJ/cm²とした時0.30 μ mラインエンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0027】実施例17

レジスト組成物

実施例10で合成したターポリマー $[x/(x+y+z)=0.40, y/(x+y+z)=0.25, \text{重量平均分子量}=13,700]$ 1.0gをPAGのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.01g及びN-ヒドロキシスクシンイミドトリフレート0.02gと共にPGMEA 7.0g溶液に溶解させた。得られた溶液に有機塩基としてトリエタノールアミン3mgを入れて完全に溶かした後、得られた溶液を0.2 μ mメンブレンフィルターで濾過し

てレジスト組成物を得た。その後、このレジスト組成物をHMDSで処理したシリコンウェハ上に約0.45 μ mの厚さにコーティングした。レジスト組成物がコーティングされた前記ウェハを130℃の温度で90秒間プリベークし、開口数(NA) 0.6のArFエキシマレーザで露光した後、140℃の温度で90秒間PEBを実施した。その後、2.38重量%のTMAH溶液を使用して約60秒間現像した。その結果、露光ドーズ量を約23mJ/cm²とした時0.30 μ mラインエンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0028】実施例18

レジスト組成物

実施例11で合成したターポリマー $[x/(x+y+z)=0.40, y/(x+y+z)=0.30, \text{重量平均分子量}=13,400]$ 1.0gをPAGのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.02g及び有機塩基のトリエタノールアミン2mgと共にPGMEA 7.0gの溶液に完全に溶解させた。得られた溶液を0.2 μ mメンブレンフィルターで濾過してレジスト組成物を得た。その後、このレジスト組成物をHMDSで処理したシリコンウェハ上に約0.45 μ mの厚さにコーティングした。レジスト組成物がコーティングされた前記ウェハを100℃の温度で90秒間プリベークし、開口数(NA) 0.6のArFエキシマレーザで露光した後、110℃の温度で90秒間PEBを実施した。その後、2.38重量%のTMAH溶液を使用して約60秒間現像した。その結果、露光ドーズ量を約16mJ/cm²とした時0.30 μ mラインエンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0029】実施例19

レジスト組成物

実施例11で合成したターポリマー $[x/(x+y+z)=0.40, y/(x+y+z)=0.30, \text{重量平均分子量}=13,400]$ 1.0gをPAGのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.02g及び有機塩基のトリイソブチルアミン2mgと共にPGMEA 7.0g溶液に完全に溶解させた。その後、実施例18と同一の処理を行った結果、露光ドーズ量を約18mJ/cm²とした時、0.30 μ mラインエンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0030】実施例20

レジスト組成物

実施例12で合成したテトラポリマー $[p/(p+q+r+s)=0.30, q/(p+q+r+s)=0.30, r/(p+q+r+s)=0.20, \text{重量平均分子量}=12,600]$ 1.0gをPAGのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.02g及び有機塩基のトリエタノールアミン2mgと共にPGMEA 7.0gの溶液に完全に溶解させた。得られた溶液を0.2 μ mメンブレンフィルターで濾過してレジスト組成物を得た。その後、このレジスト組成物をHMDSで処理したシリコンウェハ上に約0.45 μ mの厚さにコーティングした。レジスト組成物がコーティングされた前記ウェハを110℃の温度で90秒間プリベークし、開口数(NA) 0.6のArFエキシマレーザで露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを実施した。その後、2.38重量%のTM

AH溶液を使用して約60秒間現像した。その結果、露光ドーズ量を約17mJ/cm²とした時、0.30 μ mラインエンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、環状の背骨を有しながら脂環式化合物を含有する感光性ポリマーを提供することによって、これを含むレジスト組成物の乾式食刻に対する耐性を確保しうる。また、本発明に係るポリマーはアクリレートポリマーをその基本構造としているため、これを含むレジスト組成物の透過度を向上させうる。このような感光性ポリマーはヒドロキシメチルアクリレート誘導体のエーテルダイマーを共重合することで得られたものであって、このようなポリマーから得られたレジスト組成物によって優れたリソグラフィパフォーマンス

が得られる。従って、本発明に係るレジスト組成物は今後の次世代半導体素子を作るのに好適である。以上、本発明を望ましい実施例に基づいて詳しく説明したが、本発明は前記実施例に限定されず、本発明の技術的思想の範囲内で当業者によって多様な変形が可能である。

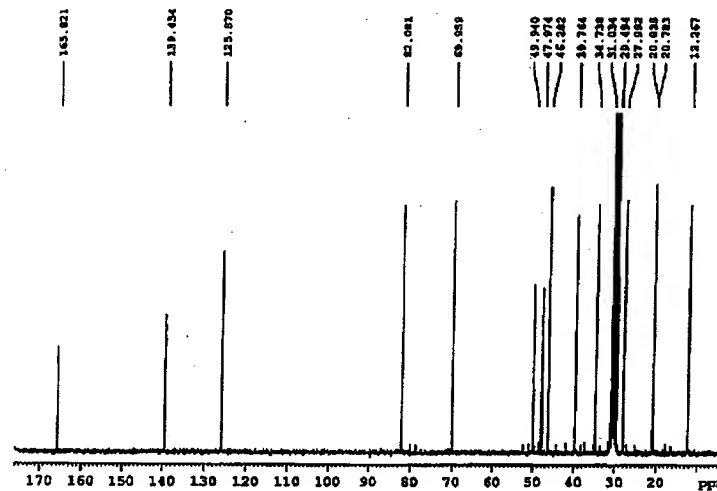
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るイソボルニルヒドロキシメチルアクリレートのエーテルダイマーに対する¹³C-NMRスペクトル分析結果である。

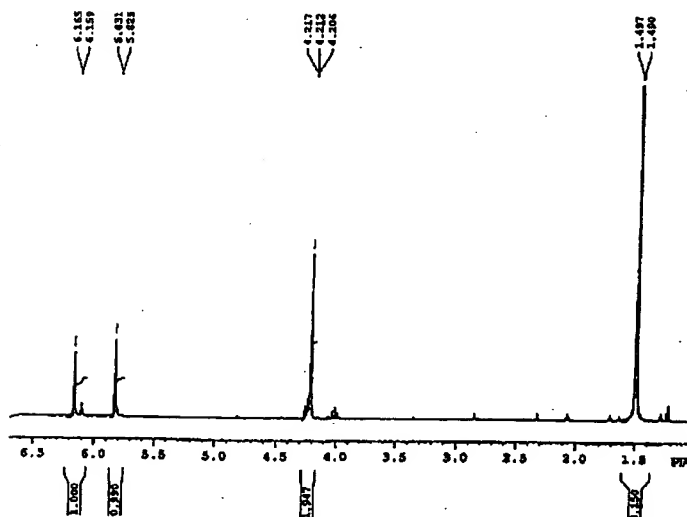
【図2】本発明に係るセブチルヒドロキシメチルアクリレートのエーテルダイマーに対する¹H-NMRスペクトル分析結果である。

【図3】本発明に係るターポリマーに対するFT-IRスペクトル分析結果である。

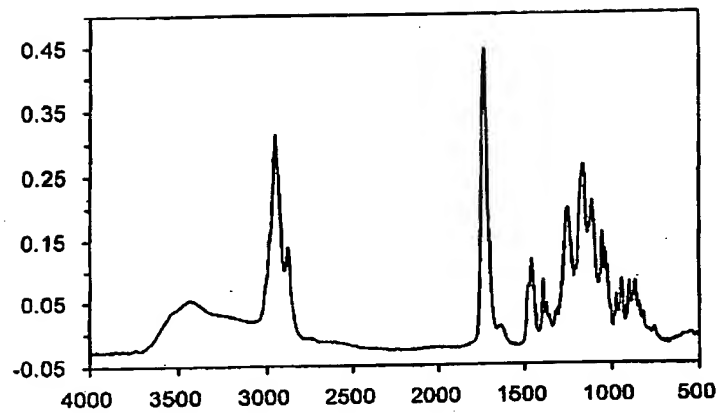
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I
H 0 1 L 21/30

テマコード (参考)

5 0 2 R

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)